



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102016095 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 26

(21) 申请号 200980114447. 9

*G22C 1/06* (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 20

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 2003/0019547 A1, 2003. 01. 30, 实施例

2008901980 2008. 04. 22 AU

1.

US 2004/0025632 A1, 2004. 02. 12, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

US 3240593 A, 1966. 03. 15, 全文.

2010. 10. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 张建升

PCT/AU2009/000473 2009. 04. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/129559 EN 2009. 10. 29

(73) 专利权人 尤佳·布哈

地址 澳大利亚新南威尔士

(72) 发明人 尤佳·布哈

(74) 专利代理机构 北京嘉和天工知识产权代理

事务所(普通合伙) 11269

代理人 甘玲

(51) Int. Cl.

*G22C 23/00* (2006. 01)

*G22B 26/00* (2006. 01)

*G22F 1/06* (2006. 01)

*G22B 9/16* (2006. 01)

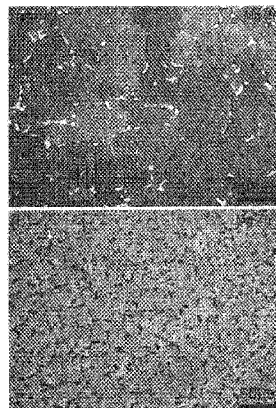
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

使用钒的镁晶粒细化

(57) 摘要

一种晶粒细化镁金属或镁基合金的方法,所述方法包括步骤 a) 提供镁金属或镁基合金的熔体,所述熔体以有效引起所述镁或镁基合金在固化时晶粒细化的量包括晶粒细化剂,其中所述晶粒细化剂是钒金属,其中所述晶粒细化包括与没有添加所述晶粒细化剂的平均晶粒尺寸相比平均晶粒尺寸的至少 50% (百分数) 的减小。



1. 一种晶粒细化镁金属或镁基合金的方法,所述方法包括步骤 a) 提供所述镁金属或镁基合金的熔体,所述熔体包括晶粒细化剂,所述晶粒细化剂的量有效引起所述镁金属或镁基合金在固化时晶粒细化,其中所述晶粒细化剂是钒金属,其中所述晶粒细化包括与没有添加所述晶粒细化剂的平均晶粒尺寸相比平均晶粒尺寸的至少 50% 的减小;

步骤 b) 搅拌所述镁金属或镁基合金的熔体,所述熔体包含所述钒金属,其中所述搅拌以机械方式施行或通过感应加热施行;

步骤 c) 在至少 670°C 熔化所述镁金属或镁基合金,其中所述熔体在所述熔化温度被保持一时间段,所述时间段为至少 5 分钟;

其中所述钒金属在所述熔体形成之后被添加至所述镁金属或镁基合金;或者所述钒金属在所述熔体形成之前被添加至所述镁金属或镁基合金;并且所述钒金属以小于或等于 2wt% 的钒金属的同等物的量被添加至所述镁金属或镁基合金;

其中所述钒金属以纯的钒金属的形式被添加,或者所述钒金属以钒与意图存在于所述正被晶粒细化的镁基合金中的一种或更多种合金元素的中间合金或预合金的形式被添加。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述量的所述钒金属还有效抑制在所述固化的镁金属或镁基合金随后的热处理期间的晶粒生长。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中步骤 c) 所述镁金属或镁基合金在 670°C 和 800°C 之间的温度被熔化。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述熔体在所述熔化温度被保持一时间段,所述时间段为 5 到 10 分钟。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中钒金属以 0.005 到 0.3wt% 的钒金属的同等物的量被添加至所述镁金属或镁基合金。

6. 如权利要求 1 所述的方法,用于晶粒细化镁基合金。

7. 如权利要求 1 所述的方法,还包括以下步骤:

d) 使所述固化的镁基合金在一温度经受第一热处理一足以实现所述合金元素溶入镁固溶体的时间;

e) 骤冷;以及

f) 使所述骤冷的镁基合金经受第二热处理,所述第二热处理足以导致遍及所述合金晶粒的包含多种合金元素的簇状物或析出物的形成,所述合金晶粒至少部分地由存在于所述镁固溶体中的钒金属成核。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其中所述第一热处理在低于所述镁基合金熔点 5°C 到 50°C 的温度施行一至少 30 分钟的时间。

9. 如权利要求 7 所述的方法,其中所述第二热处理的温度低于 280°C。

10. 如权利要求 7 所述的方法,其中所述第二热处理的温度高于 100°C。

11. 如权利要求 7 所述的方法,其中所述第二热处理的温度高于 150°C。

12. 如权利要求 7 所述的方法,其中所述第二热处理的温度高于 170°C。

13. 如权利要求 10 至权利要求 12 的任一项所述的方法,其中所述第二热处理施行至少 20 分钟。

14. 一种通过如权利要求 7 所述的方法形成的镁基合金。

15. 如权利要求 14 所述的镁基合金,其中所述镁基合金除偶然杂质外,包括选自锌、

铝、锡、铋或稀土元素的一种或更多种合金元素。

16. 一种由权利要求 14 所述的镁基合金制成的锻件。

## 使用钒的镁晶粒细化

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于通过在铸造和锻造镁合金中产生更细的晶粒尺寸来改进这些材料的物理性能的方法。本发明更具体地涉及少量钒金属作为晶粒细化剂 (grain refiner) 在这样的镁合金中的应用。

### [0002] 背景技术

[0003] 晶粒尺寸的减小代表了用于改进例如金属合金的多晶材料的机械性能的最有效的方法之一。镁合金的机械性能对晶粒尺寸尤其敏感。取决于合金类型 / 组成和应用, 细的且优选均匀的晶粒结构的形成通常或者通过在液态合金的合金制造和其他处理期间使用晶粒细化剂, 通过专门的铸造过程 (例如高压模铸), 或者通过涉及强塑性变形的加工路线来实现。晶粒细化剂的使用代表用于镁金属和镁合金的晶粒细化的最适合且最可广泛应用的方法。

[0004] 最有效且最常见的晶粒细化剂之一是锆。然而, 此元素的使用已被限于不包含例如铝或锰的合金元素的镁合金。因此, 所有的镁合金已被归类为两组: 含 Zr 的和无 Zr 的。对于无 Zr 合金, 已经开发了许多不同的晶粒细化方法。这些方法包括过热、碳添加、含碳颗粒和一些陶瓷颗粒 (例如  $Al_4C_3$ 、AlN、SiC、TiC、 $CaC_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $C_2Cl_6$ 、 $CCl_4$ ) 以及还有例如 Y、B、Ce、La、Nd 和 Sr 的元素的添加。在这些方法中, 过热和碳与含碳化合物的添加, 以及  $FeCl_3$  的使用已经找到一些工业应用。过热方法的缺陷是由所需要的很高的操作温度造成的大能耗和安全问题。使用  $FeCl_3$  的晶粒细化导致合金耐腐蚀性的降低。也已使用了例如  $C_2Cl_6$  或  $CCl_4$  的化合物, 然而, 由于有毒二噁英的释放, 这些化合物的使用具有严重的环境缺陷。另外, 这些方法中没有一个是容易地应用于更广群组的合金或可以普遍地应用于所有镁合金。

[0005] 还需要开发可替代的且有效的晶粒细化剂以及可应用于更广群组的镁合金的改进的晶粒细化方法。最终, 需要可以有效地晶粒细化所有或大部分镁合金的通用晶粒细化剂。对镁及其合金具有额外的有益效果的晶粒细化剂是尤其高度合乎期望的, 并且这样的晶粒细化剂的使用将是非常经济的。

### [0006] 发明内容

[0007] 根据本发明, 提供晶粒细化镁金属或镁基合金的方法, 所述方法包括步骤 a) 提供镁金属或镁基合金的熔体, 所述熔体以有效引起所述镁或镁基合金在固化时晶粒细化的量包括晶粒细化剂, 其中所述晶粒细化剂是钒金属, 其中所述晶粒细化包括与没有添加所述晶粒细化剂的平均晶粒尺寸相比平均晶粒尺寸的至少 50% (百分数) 的减小。本发明还提供经受过以下晶粒细化方法的镁金属或镁基合金, 所述方法包括步骤 a) 提供镁金属或镁基合金的熔体, 所述熔体以有效引起所述镁或镁基合金在固化时晶粒细化的量包括晶粒细化剂, 其中所述晶粒细化剂是钒金属, 其中所述晶粒细化包括与没有添加所述晶粒细化剂的平均晶粒尺寸相比平均晶粒尺寸的至少 50% (百分数) 的减小。

[0008] 按照本发明优选的实施方案, 少量的钒金属被添加至镁金属或镁基合金以减小或细化通过加工铸锭得到的铸件和锻件中的平均晶粒尺寸。少量钒金属被 (i) 添加至镁金属

或镁基合金的熔体或 (ii) 与镁金属或镁基合金及其组分 (合金元素) 一起熔化。由于只需要非常少量的含有钒金属的晶粒细化剂, 少量钒金属 (iii) 以纯的形式, 或者 (iv) 以钒金属与意图存在于要被晶粒细化的镁合金中的一种或更多种合金元素的预合金或中间合金的形式被添加。

[0009] 适合用于晶粒细化的钒金属的量在大约 0.3wt% (重量百分数) 的数量级, 尽管小得多的量是足够的, 尤其是当所述钒金属作为低熔点的中间合金被添加时。不希望受缚于特定机理, 怀疑溶解在液态镁合金中的钒在合金浇注期间从熔体析出, 从而为镁晶粒提供成核位点。优选地, 可以添加过量的钒金属。这将确保过量的钒可以然后溶解在所述液态合金中以补偿由于钒从所述熔体的析出而造成的钒损失。包括所述过量的约 2wt% (重量百分数) 的量足以确保成功的晶粒细化。

[0010] 与其他的镁合金组分一起熔化钒金属晶粒细化剂是消除对于添加晶粒细化剂至镁或镁基合金的熔体的额外步骤的需要的简单过程, 就像是与使用许多其他晶粒细化剂的常见过程一样。这降低了晶粒细化方法的成本和合金的成本。

[0011] 作为中间合金, 钒可以以与意图存在于所述镁合金中的一种或更多种合金元素的合金的形式被添加。这样的合适的中间合金的实施例是 Zn-V、Al-V、Sn-V、Mn-V 等等, 尽管这些例子不限制所述含有钒的中间合金的选择。然而, 这些合金元素或任何与钒组合的或所述镁合金中的其他化学元素的存在不是钒金属在镁金属或合金中充当晶粒细化剂和晶粒生长抑制剂的先决条件。作为钒金属来源的某些中间合金 (例如富 Zn、Sn 或 Al 的合金) 的使用允许在熔化和晶粒细化步骤期间使用更低的温度 (例如远低于 750°C)。钒金属或所述含有钒的中间合金可以以小球或细颗粒的形式被添加, 所述小球或细颗粒除略微提高晶粒细化效果外, 可以有助于更快以及可能更好的溶解。然而, 作为晶粒细化剂添加的钒的形式、形状以及大小不决定或限制钒晶粒细化的有效性。

[0012] 在装料到包括含有钒金属的晶粒细化剂的熔化坩埚中的组分已经熔化之后, 或者在含有钒金属的晶粒细化剂被添加至镁金属或镁基合金熔体之后, 应该在浇注之前于不低于约 670°C 的温度优选地保持所述熔体至少 5 分钟。熔体的温度没有必要超过约 800°C, 除非需要用于与用钒金属晶粒细化不同的目的。同样地, 如果在浇注之前保持所述熔体久于约 35 分钟, 尤其在大致 770°C 的温度以上, 将不会得到增加的益处。

[0013] 优选地, 可以对包含含有钒金属的晶粒细化剂的熔体施加额外的搅拌。钒金属作为晶粒细化剂的应用还可以适用于任何铸造步骤 (砂型铸造、永久型铸造等等)。

[0014] 通过使用由钒金属单独构成或由与意图存在于所述镁合金中的一种或更多种合金元素组合的钒金属构成的晶粒细化剂, 有可能产生均匀晶粒尺寸的铸造合金, 所述晶粒尺寸比当没有使用所述晶粒细化剂时至少小两倍, 从而显著改进铸造合金和锻件的机械性能, 尤其是铸造状态的拉伸性能。所述创新的含有钒金属的晶粒细化剂还特别地在铸造态合金的任何常用热处理期间作为晶粒生长抑制剂有效, 所述热处理例如均质化、固溶热处理或温机械加工之前或期间的预热。这是本发明创新的晶粒细化剂与用于晶粒细化镁金属或镁基合金的其他晶粒细化剂相比增加的优势。

[0015] 所述创造性的钒晶粒细化剂可应用于所有的镁基合金并且可应用于铸造和锻造镁基合金两者, 尤其是, 其中镁构成大于 75wt% (重量百分数) 的那些。最常见的商业用和实验用镁合金包括: 1) 基于 Mg-Zn 体系的合金, 包括含有 Cu (ZC) 或 Mn (ZM) 或稀土族 (ZE,

EZ) 的那些 ;2) 基于 Mg-Al 体系的合金,尤其是还含有 Zn(AZ)、Mn(AM)、Si(AS) 或稀土族(AE) 的那些,还有含有 Sr(AJ) 的那些 ;3) 基于 Mg-Y-RE 体系的合金(WE) ;4) Mg-Ag-RE 基合金(QE、EQ) ;5) Mg-Sn 基合金,所述合金还包括例如 Si、Zn 和 / 或 Al 的元素 ;6) Mg-Th 基合金(HK、ZH、HZ) ;Mg-Bi 基合金等等。本发明的实践可应用于所有这些群组的合金,尤其可应用于 Mg-Zn 基合金。

[0016] 钒金属除了其卓越的晶粒细化和晶粒生长抑制效能之外,还是尤其合乎期望的合金元素,特别是对于沉淀硬化合金。在这样的合金中,痕量的钒在镁固溶体中的存在显著地改进老化期间硬化的量级和动力学。因此,钒对某些合金具有多重有益效果,所述效果是用例如锆或碳以及含碳化合物的晶粒细化剂所观察不到的。这使得钒作为晶粒细化剂,甚至对于传统上一一直通过锆来晶粒细化的镁合金也高度适合且是优选的选择。

[0017] 本发明的其他特征及其优势将通过给出的附图和实施例变得明显。使用 Mg-Zn 合金的实施例来举例说明晶粒细化的过程。Mg-Zn 基合金构成了当前可获得的合金的大部分。给出的实施例提供被钒晶粒细化的 Mg-Zn 合金(被晶粒细化的合金,合金 2) 与没有被晶粒细化的类似的 Mg-Zn 合金(被称为二元合金或合金 1) 之间的对比。

#### 附图说明

[0018] 图 1 展示二元 Mg-Zn 合金(a) 和被 V 晶粒细化的 Mg-Zn 合金(b) 在铸造状态的扫描电子显微(SEM) 图像,显示构成粒子的尺寸和分布(共晶相,亮对比),所述构成粒子勾画出晶界的轮廓。

[0019] 图 2 显示二元 Mg-Zn 合金(a) 和被 V 晶粒细化的 Mg-Zn 合金(b) 在均质化状态的光学显微图像,所述图像清楚地表明两种合金之间晶粒尺寸的差别。

[0020] 图 3 显示对于 160°C (T6 回火) 的老化温度,与二元 Mg-Zn 合金的硬度对老化时间图(虚线)相比,被钒金属晶粒细化的 Mg-Zn 合金的硬度对老化时间图(实线)。

[0021] 图 4 显示二元 Mg-Zn 合金(a) 和被 V 晶粒细化的 Mg-Zn 合金(b) 在相应于 T6 状态的峰值硬度的微观结构的透射电子显微(TEM) 图像。

#### 具体实施方式

[0022] 图 1 显示 SEM 图像,并且比较通过铸造产生的两种合金的微观结构。二元合金 Mg-Zn 合金和被纯的钒金属晶粒细化的 Mg-Zn 合金,在熔化和铸造之后具有表 1 中给出的组成(以重量百分数表示,wt%)。两种合金均按照相同的铸造步骤制备。钒金属以纯的形式被添加并且使用感应熔化炉在保护性氩气氛下与纯的镁和 Mg-Zn 预合金一起被熔化。两种合金均被铸造成圆柱状棒的永久铸型。用于 SEM 和光学显微观察的样本取自圆柱状棒的中心部分。图 1 显示与铸造态的二元合金(a) 相比,铸造态的被晶粒细化的合金(b) 的细化的微观结构。

[0023] 表 1

[0024]

合金	合金组成	均质化	$\bar{N}_d$	晶粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ )
合金 1 (二元)	Mg-7Zn (wt%)	335°C-96h	628	40
合金 2 (被 V 晶粒细化的)	Mg-7Zn-0.3V (wt%)	340°C-19h	2538	20
ZC	Mg-6Zn-3Cu-0.1Mn (wt%)	440°C-48h	824	35

[0025] 勾画晶界轮廓的粒子更细并且更密地分散在被晶粒细化的合金中 (图 1b)。显然, 被钒晶粒细化的合金的晶粒尺寸小于二元合金的晶粒尺寸。

[0026] 被钒晶粒细化的铸造态合金的小晶粒尺寸即使在均质化热处理之后还被保留。两种铸造合金 (Mg-Zn 和 Mg-Zn-V) 均被均质化, 并且这些热处理的细节在表 1 中给出。均质化是旨在减小铸造合金的任何组成不均匀的常用过程。大多数铸造产品, 特别是以进一步加工成为锻件为目标的铸造合金, 在应用和 / 或进一步加工之前被均质化, 由此均质化态的 (as-homogenized) 微观结构被认为是创新的钒金属晶粒细化剂晶粒细化有效性的代表。均质化涉及在提高的温度对铸造态合金的长期热处理, 所述提高的温度典型地略低于 (5-40°C) 所述合金的熔化温度。然而, 固化期间充当晶粒细化剂的一些试剂不抑制在提高的温度热处理 (例如均质化或固溶热处理) 期间的晶粒生长, 因此当合金被热机械加工时, 小晶粒尺寸的益处可能丧失。人们期望适合于工业应用的成功的晶粒细化剂即使在重复的合金热机械加工之后也保持其效果。

[0027] 图 2 显示均质化状态的两种合金 (二元合金 (a); 被晶粒细化的合金 (b)) 的光学显微图像。为了展现晶界, 使用乙酸苦醛腐蚀溶液蚀刻用于光学显微镜观察的样本。从这些图像明显可见, 钒的添加导致 Mg-Zn 合金明显的晶粒细化, 所述晶粒细化即使在均质化之后也被完全保留。均质化之后的晶粒尺寸的定量分析也在表 1 中给出。这些结果显示在被钒晶粒细化的合金中, 每平方毫米的铸锭横截面 (指定为  $\bar{N}_d$ ) 晶粒的平均数目更高一个数量级。因此, 被钒晶粒细化的合金的晶粒尺寸是没有被晶粒细化的合金中的晶粒尺寸的至少一半。根据用于晶粒尺寸测量的 ASTM 标准程序, “晶粒尺寸” 被认为等于具有  $1/\bar{N}_d$  的面积的正方形晶粒的边长。

[0028] 合金化处理不可避免地会导致某种晶粒细化, 然而, 某些元素起到非常有效的晶粒细化剂的作用, 而这使这些元素具有对于此特定目的的更广的技术应用。为了对比, 表 1 中提供了 ZC 型合金的结果以举例说明, 对于合金中类似的 Zn 含量, 痕量的钒 (0.3 重量百分数, 这仅为约 0.15 原子百分数) 是比高很多的量的常用合金元素 (例如与 Mn 一起的 Cu (在原子和重量百分数上均高约十倍的量)) 显著更有效的晶粒细化剂。

[0029] 图 3 显示与二元 Mg-Zn 合金的硬度对老化时间图 (虚线) 相比, 被钒金属晶粒细化的 Mg-Zn 合金硬度对老化时间图 (实线)。在两种合金均被固溶热处理并在水中骤冷之后在 160°C 进行老化。在等于每种合金各自的均质化温度的温度施行固溶热处理约 4 小时 (表 1)。这些图表明钒金属晶粒细化剂极大地有利于 Mg-Zn 合金的时效硬化响应。应该注意到 Mg-Zn 基合金通常一直通过锆 (例如 Mg-Zn-Zr 或 ZK 系列的合金) 来晶粒细化。不同于对时效硬化没有影响而只是充当晶粒细化剂的锆, 钒通过使 Mg-Zn 基合金的硬度增加 (从骤冷态到峰时效状态) 几乎加倍来显著地改进时效硬化响应。

[0030] 锆在镁晶格中显示一定的溶解度 (平衡状态下的最大溶解度为约 1 原子百分数)。

根据可获得的 Mg-V 相图,钒在镁中的溶解度几乎可以忽略,尽管这可能受其他合金元素的存在的影响。溶解在液态合金中并且在晶粒细化中不起作用的少量钒然后可以被保留在镁晶格中。不希望受缚于任何特定机理,怀疑由于钒在镁晶格中的极其小的溶解度,钒倾向于在骤冷之后或者甚至在骤冷期间从镁固溶体析出,并且与空位以及也正从镁固溶体析出的合金元素(在此实施例中是 Zn)相互作用,以形成共簇状物(co-clusters)。从对沉淀硬化合金的研究可知,发生在时效热处理非常早期阶段的合金元素之间的这样的相互作用,通常可能通过促进强化析出物的成核和/或通过加速老化的动力学,来对时效硬化响应具有有益的并且常常是决定性的影响。图 3 显示,在钒的存在下,Mg-Zn 合金在显著更短的时间段之后达到峰值硬度,仅 4 小时之后具有所述达到的峰值硬度的几乎 95% (标以箭头)。另一方面,在没有使用创造性的含有钒金属的晶粒细化剂晶粒细化的二元 Mg-Zn 合金的老化期间,在硬化开始之前有约 6 小时的潜伏期。与二元合金相比,钒晶粒细化的合金中的硬化和强化的量级几乎加倍。因此,除具有晶粒细化和晶粒生长抑制作用之外,钒 a) 加速老化期间析出的动力学,并且 b) 显著增加硬化的量级(在 Mg-Zn 基合金的情况中几乎加倍)。因此,与其他更常规的晶粒细化剂相比,使用创新的钒晶粒细化剂有显著的优势。

[0031] 图 4 显示 Mg-Zn(a) 和 Mg-Zn-V(b) 合金 T6 峰值老化状态的 TEM 图像。深色的细长形状(feature)以及菱柱形或不规则形态的那些形状是在 160℃ T6 热处理期间形成的强化析出物。这些析出物垂直于镁的基面。图 4 表明,由于强化析出物的数密度在使用含有钒金属的晶粒细化剂之后显著增加,相比于二元合金(a),钒晶粒细化的合金(b)中的强化量级几乎加倍。通过 Mg-Zn-V 合金中的老化以及在比二元合金中更短的时间段之后,形成了明显更大数量的更细化的主要为细长的以及一些菱柱形的析出物。这表明钒显著地促进强化析出物的成核。

[0032] 最后,要理解各种改变、修饰和/或增加可以被引入先前所描述的部分的结构和排列中而不背离本发明的精神或范围。



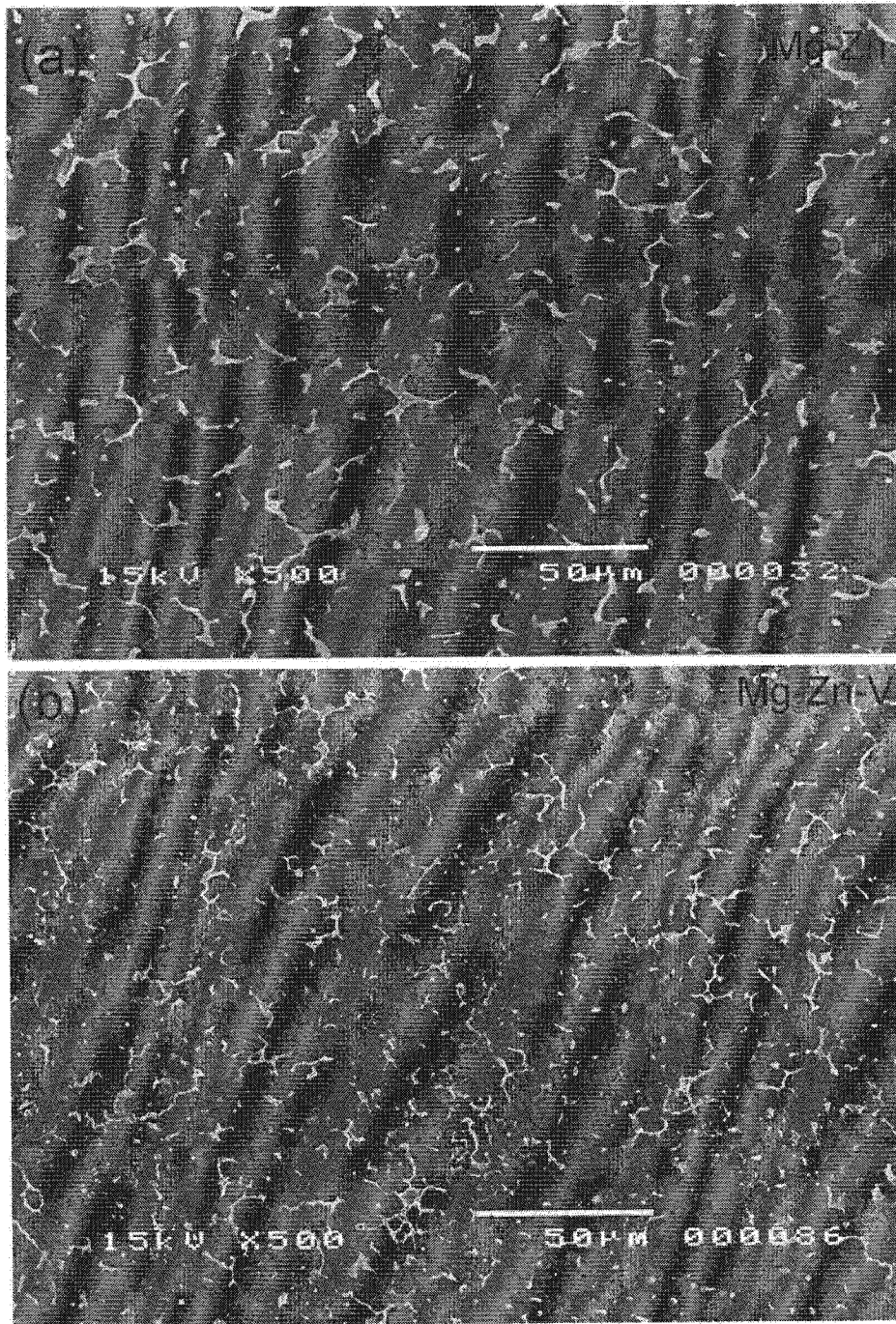


图 1

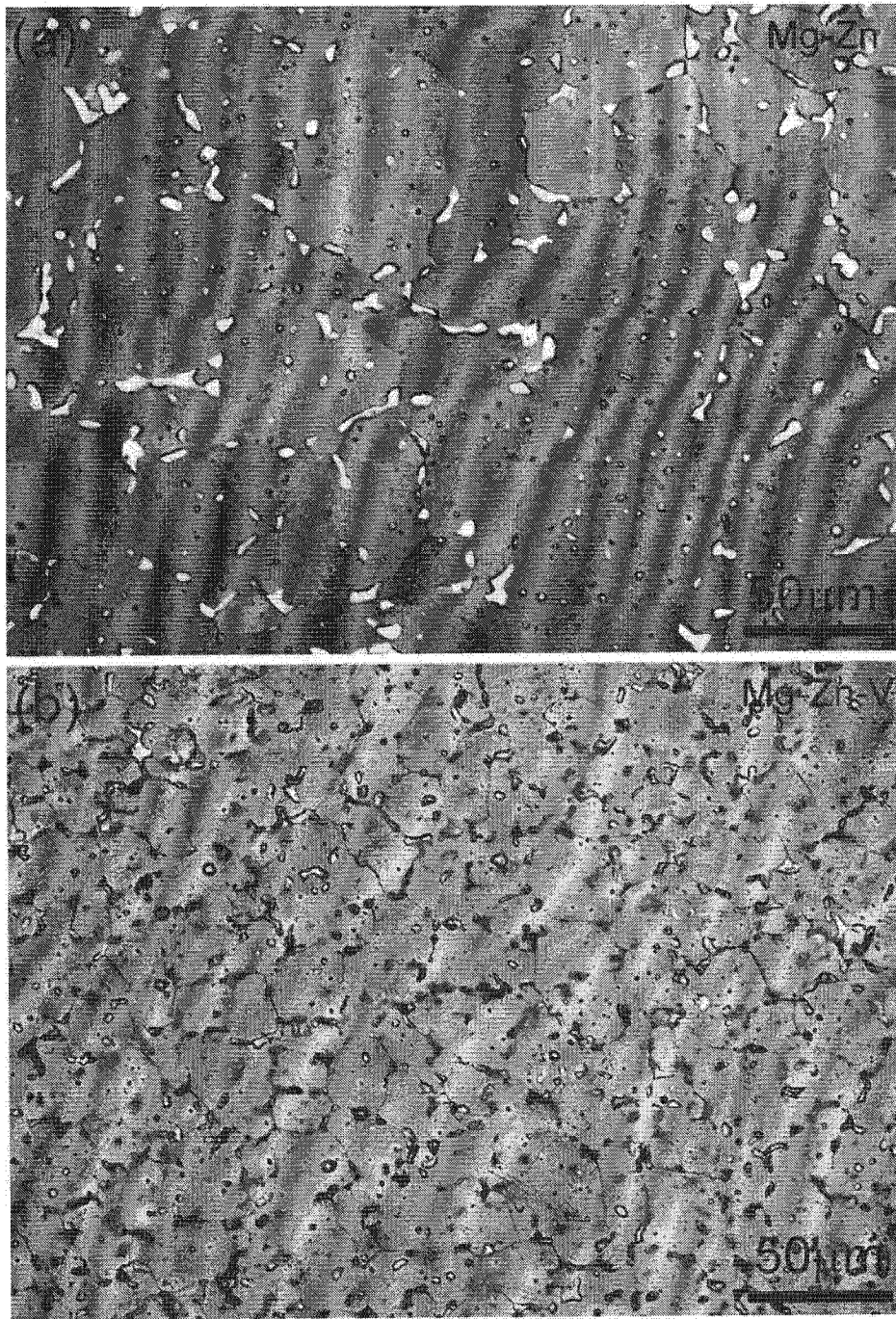


图 2

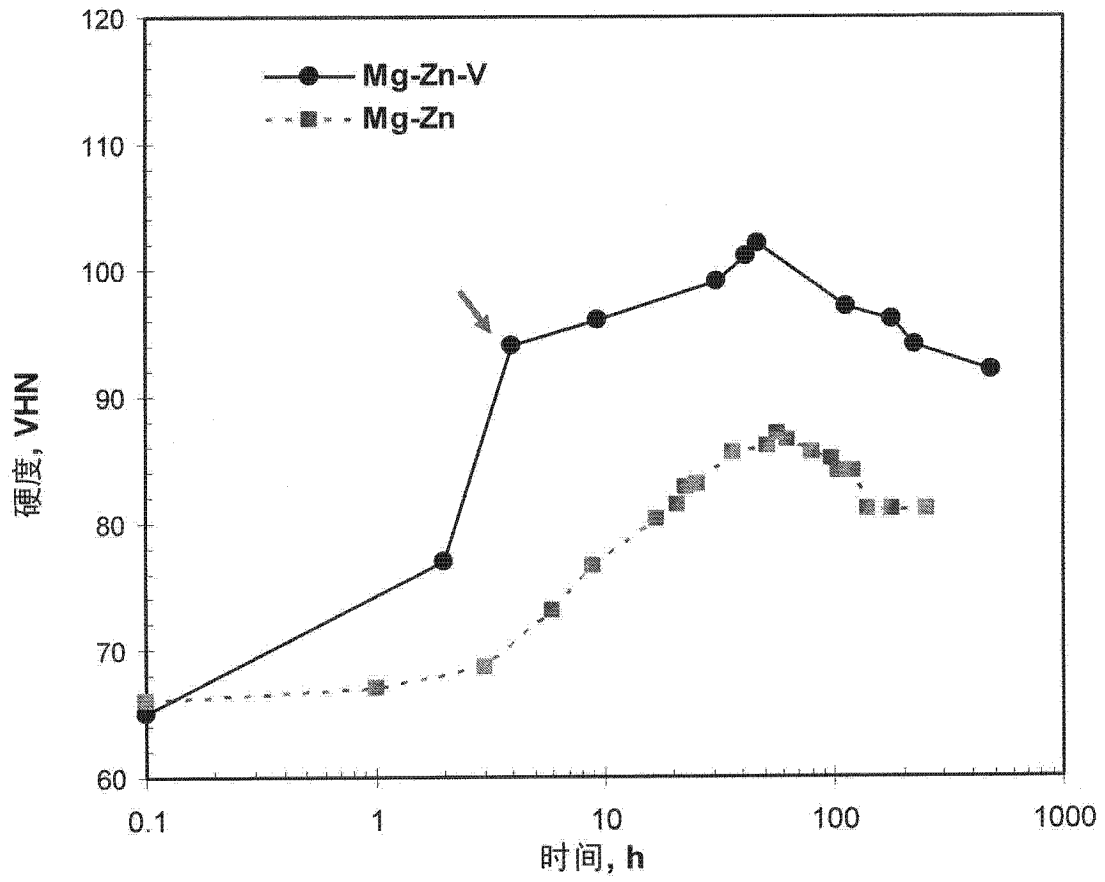


图 3

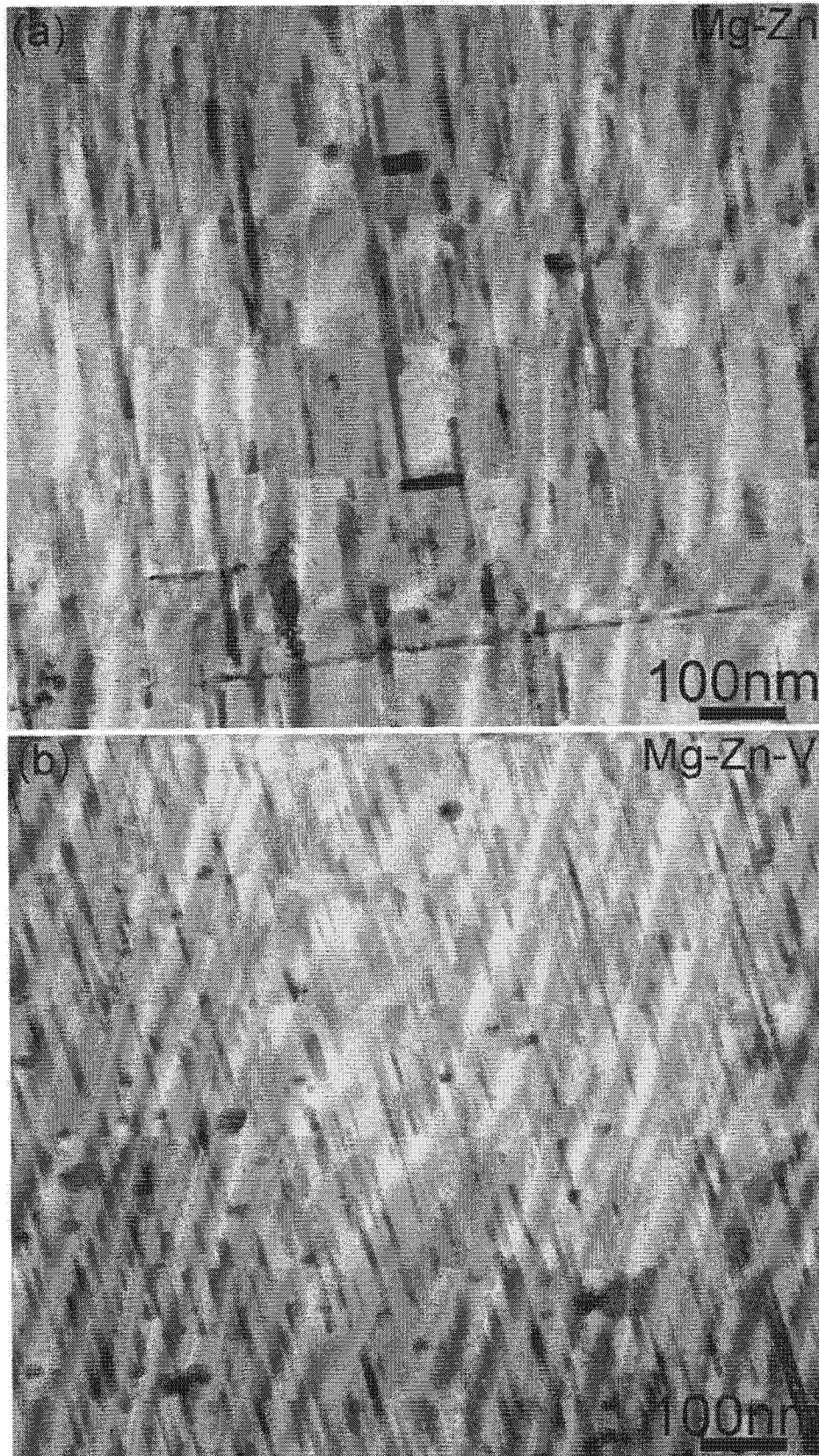


图 4